

CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO DOPADO CON Al₂O₃ DEPOSITADAS POR LA TÉCNICA DE SPUTTERING RF

M.G. Furlani*¹ and R.H. Buitrago¹⁻²

1 Dpto. de Física, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral.
Santiago del Estero 2829 - (3000) - Santa Fe - Argentina

2 Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC) - CONICET
Guemes 3450 - (3000) - Santa Fe - Argentina
e-mail: mfurlani@fiqus.unl.edu.ar

Los filmes de óxido de zinc dopados con aluminio (ZnO:Al), material utilizado como electrodo frontal en celdas solares, se depositaron en una unidad de erosionado catódico con RF (sputtering RF). Se utilizó como electrodo una pastilla comercial de ZnO/Al₂O₃ con 97,1/2,9 % en peso. Se dispuso de una fuente de RF de 13,56 MHz con un amplificador de potencia de 50-300 Vatios y de argón de alta pureza como gas de reacción. Para eliminar las impurezas superficiales del blanco, se realizó un pre-sputtering. La temperatura del sustrato, la distancia entre electrodos, la presión de argón, el tiempo de reacción y la potencia de RF aplicada se variaron para estudiar las propiedades estructurales y electro-ópticas. La transmitancia óptica se registró con un espectrofotómetro UV-VIS y los espesores se calcularon a partir de los espectros de transmisión. La resistencia de lámina de los filmes de óxido de zinc se midió por el método directo. Se encontró una fuerte dependencia de la transmitancia directa y de la conductividad con la temperatura del sustrato y la presión del gas de reacción.

Al-doped zinc oxide (ZnO:Al) films used as front electrode in solar cells have been deposited using RF sputtering. A commercial target made of ZnO/Al₂O₃ (97.1/2.9% in weight) was used. Sputtering deposition was carried out using a RF source of 13.56 MHz with a power amplifier of 50-300 W and high purity argon as reaction gas. Pre-sputtering was carried out to eliminate the superficial impurities of the target. Substrate temperature, target-substrate distance, total pressure, reaction time and the applied RF power have been varied to study the structural and electro-optic properties of TCO thin films. The optical transmittance of the films was registered using an UV-VIS spectrophotometer and the thickness were calculated from the transmission spectra. The sheet resistance have been measured by the direct method. The substrate temperature and reaction gas pressure dependence of the direct transmittance and conductivity is strong.

I. INTRODUCCIÓN

Los óxidos conductores transparentes (TCO) tienen una amplia variedad de aplicaciones, una de ellas utiliza su alta conductividad eléctrica y su baja absorción lumínica en electrodos de superficie frontal para módulos fotovoltaicos⁽¹⁾.

La estructura de una celda solar convencional de a-Si: H presenta en primer lugar, una capa de TCO que se deposita sobre un sustrato de vidrio. Esta capa de TCO actuará como contacto frontal de la celda. A continuación de la capa de TCO se deposita la capa-p de carburo de silicio amorfo dopada con boro, la capa-i de silicio amorfo intrínseco y la capa-n de silicio amorfo dopado con fósforo. Finalmente se deposita una capa de metal (Al ó Ag) como contacto posterior. La estructura completa de una celda solar es vidrio/TCO/pin/metal.

En el proceso fotovoltaico, los fotones absorbidos en la capa i generan pares hueco-electrón. Esos pares hueco-electrón son separados por el campo eléctrico interno generado entre las capas-p y -n y se colectan en los electrodos. De este modo se pueden obtener una corriente y una diferencia de potencial en un circuito externo.

La baja eficiencia de una celda solar de a-Si: H - actualmente se obtienen eficiencias iniciales de un 13%- se debe en parte a la pérdida de luz por reflexión. Se investigan diferentes métodos para "atrapar" más luz y mejorar la eficiencia de la conversión energética de las celdas solares. El método más común para mejorar el atrapamiento de la luz en una celda solar de a-Si: H es usar la estructura de celda texturada.

Hay al menos dos tipos de celdas texturadas. En el primero se emplea un sustrato de TCO texturado, y las capas pin (en la secuencia de deposición) se depositan sobre él. En el segundo tipo, se emplea un sustrato posterior texturado y las capas nip (en secuencia) se depositan sobre él. Se produce la dispersión de la luz en las interfases texturadas.

Se emplean diferentes métodos para producir filmes delgados de TCO, tales como los métodos químicos, electroquímicos y físicos⁽²⁾, que se pueden clasificar en dos grupos principales.

Los métodos químicos y electroquímicos pueden ser entre otros:

- deposición catódica
- oxidación térmica
- oxidación anódica

* Autor a quien debe dirigirse la correspondencia

- deposición química de vapor (CVD)⁽³⁾ a presión atmosférica siendo una de sus variantes el pulverizado pirolítico.

Entre los métodos físicos se encuentran:

- erosionado catódico por RF (sputtering)
- erosionado catódico asistido por campo magnético⁽⁴⁾
- evaporación en vacío (como la evaporación térmica reactiva)

Algunas de las principales ventajas del sputtering como una técnica para preparar filmes delgados son la buena adhesión al sustrato, la mejor reproducibilidad de las propiedades del film, la relativa simplicidad del control del espesor y la uniformidad del mismo, y el hecho de que la composición del depósito mantiene la estequiometría de la composición del blanco original.

Entre los óxidos utilizados como TCO se destaca el óxido de zinc dopado con aluminio (ZnO:Al), debido a su relativo bajo costo, abundancia del material y a su estabilidad química en plasma de hidrógeno durante la fabricación de celdas solares de silicio amorfo^{(5),(6)}. Este semiconductor con una concentración muy baja de aluminio como impureza es un semiconductor dopado, de tipo n⁽⁷⁾. Los semiconductores para los dispositivos fotovoltaicos requieren una banda prohibida que se sitúe dentro del intervalo de energías de los fotones de la luz visible. El óxido de zinc dopado con aluminio tiene una banda prohibida de alrededor de 3.3 eV de manera que permite que la celda solar pueda aprovechar las longitudes de onda del espectro visible.

El ZnO:Al, para actuar como contacto frontal de una celda solar, necesita reunir tres requerimientos básicos⁽⁸⁾:

- Que sea buen conductor. Cualquier resistencia en la capa TCO origina resistencias en serie de la celda solar, la cual deteriora la performance de la misma. Un valor aceptable de resistencia de lámina es $R_{\square} \leq 10 \Omega / \square$.
- Que sea transparente y tener un índice de refracción apropiado para minimizar la reflectancia en las interfaces vidrio/TCO y TCO/capa-p. Una buena capa de TCO extendido sobre el sustrato de vidrio, con un índice de refracción apropiado, tendrá una transmitancia de alrededor del 90%.
- Que sea capaz de realizar un contacto óhmico con la capa-p.

En consecuencia el objetivo de este trabajo es estudiar en forma preliminar, la deposición de óxido de zinc dopado con aluminio en una unidad de erosionado catódico de RF con el interés de ser utilizado como electrodo frontal en celdas solares y optimizar sus propiedades de transporte eléctrico, ópticas, estructurales y de superficie.

II. EXPERIMENTAL

La deposición de las películas delgadas se realizó en una unidad de erosionado catódico de RF⁽⁹⁾. El vacío

se logró mediante una combinación de una bomba mecánica y de una bomba difusora. Se usó argón de alta pureza (99,99 %) como gas de reacción y los filmes se obtuvieron a una presión total que se fue variando desde 2,7 hasta 13,3 Pa. El gas ingresó por una tobera ubicada a la misma altura que los electrodos. El sustrato de vidrio común se ubicó en forma paralela a la superficie del blanco (cátodo). Cuando el sustrato no fue intencionalmente calentado las temperaturas de deposición alcanzaron un valor de alrededor de 323 K. Se utilizó como electrodo una pastilla comercial de ZnO/Al₂O₃ con 97,1/2,9 % en peso, con un diámetro de 101,6 mm y un espesor de 6,4 mm. Se dispuso de una fuente de RF de 13,56 MHz con un amplificador de potencia de 50-300 Vatios. Para eliminar las impurezas superficiales del blanco y alcanzar las condiciones estables en el plasma, se realizó un pre-sputtering en una atmósfera de argón por 10 minutos con un obturador cubriendo el sustrato antes de la deposición del material. La distancia entre electrodos se varió entre 15 y 25 mm. Para obtener filmes con espesores del orden de 1 micrón se requirieron tiempos de deposición de 60 a 90 minutos.

La transmitancia de los filmes se midió con un espectrofotómetro UV-Visible Pharmacia LKB, Novaspec II, con un rango de longitudes de onda entre 350-900 nanómetros. Los espesores de los filmes se calcularon mediante el método de Swanepoel^{(10),(11)}. La medición de la difracción de rayos-X se realizó con un Difractómetro Shimadzu XD D1 con tubo de radiación de CuK_α; la identificación de la fase cristalina y la cristalinidad fueron calculadas usando la opción de su software DP-D1. La resistividad del film ρ se midió usando el método directo que consiste en tomar una muestra rectangular de dimensiones conocidas para medir la resistencia y calcularla mediante la siguiente relación $R = \rho L/A$, donde L es la longitud de la muestra y A su sección. La resistencia se midió inmediatamente después de la deposición.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Utilizando una potencia de RF de 100 Vatios se logró un plasma estable y razonablemente homogéneo. La caja de acople permitió la transferencia total de esa potencia al reactor. La fracción de esta energía disipada en el blanco no elevó su temperatura más allá de los 323 K por lo que no fue necesario el uso de un sistema de refrigeración.

Además de la potencia de RF, el sistema requiere del control de la geometría, de la temperatura del sustrato, de la presión total del gas de reacción, y de las condiciones de acople en cuanto a potencia reflejada.

Se depositaron dos series de láminas de ZnO:Al dejando el conjunto de las variables operacionales constantes y variando sólo una a la vez. Se seleccionaron la temperatura y la presión total por ser las variables más sensibles a las propiedades de los filmes.

En la Tabla 1 se muestran las propiedades eléctricas y la velocidad de deposición de las láminas de

ZnO:Al obtenidas a una temperatura constante del sustrato mantenida a 323 K y variando la presión total de reacción entre 2,7 y 13,3 Pa.

TABLA 1: PROPIEDADES DE LOS FILMES DE ZnO:Al (TEMPERATURA DE DEPOSICIÓN, T = 323 K).

Muestra	Presión (Pa)	Resistencia $R_{\square}(\Omega_{\square})$	Espesor (nm)	Resistividad $\rho(\Omega.cm)$	Velocidad de deposición ($\text{\AA}/s$)
Z150600	2,7	1400	840	0,1176	2,33
Z200600	4	1060	730	0,0774	2,03
Z210600	5,3	980	629	0,0616	1,75
Z230600	6,7	760	730	0,0555	2,03
Z260600	10	500	535	0,0267	1,49
Z270600	13,3	540	508	0,0274	1,41

En la Figura 1 se ilustra el comportamiento de la velocidad de deposición, del espesor y la resistividad de los filmes cuando se varía la presión total desde 2,7 hasta 13,3 Pa, y a una temperatura de deposición constante e igual a 323 K. La velocidad de deposición decrece cuando se incrementa la presión total debido a que el camino libre medio de las partículas en el plasma decrece a medida que se incrementa la presión total. Ocurren más colisiones cuando las partículas viajan desde el blanco al sustrato y disminuye el número de átomos que pueden alcanzarlo. Se ve que la resistividad baja unas 20 veces pero la velocidad de deposición se reduce en un 50 %, con tendencias ambas a estacionarse.

Con los datos obtenidos a partir de la serie a temperatura constante, se analizaron las propiedades del material y en base a una correlación de los datos, teniendo en cuenta la velocidad de deposición, la homogeneidad del material, como así también la estabilidad del plasma para la geometría adoptada; se seleccionó la presión conveniente para realizar la serie a presión constante.

En la Tabla 2 se muestran los resultados para la serie a una presión total y constante de 6,7 Pa. La temperatura de deposición medida en el sustrato se fue variando desde un valor de 323 K hasta alcanzar los 473 K.

En la Figura 2 se muestran las gráficas de la velocidad de deposición y de la resistividad en función de la temperatura del sustrato. Se observa que ambas variables modifican sus valores con la temperatura en el sentido positivo para su uso como ventana frontal en celdas solares. La resistividad decrece en tanto que la velocidad de deposición crece en forma altamente significativa, cuando la temperatura del sustrato aumenta desde 323 hasta 473 K.

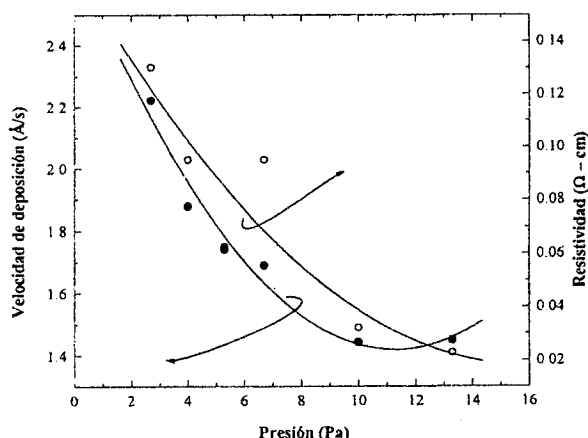


Figura 1 : Velocidad de deposición (●) y resistividad (○) vs. Presión. (Temperatura de deposición, T = 323 K). (Se trazan las líneas para orientar al lector).

TABLA 2: PROPIEDADES DE LOS FILMES DE ZnO:Al (PRESION TOTAL DE DEPOSICIÓN, P = 6,7 Pa)

Muestra	Temperatura (K)	Resistencia $R_{\square}(\Omega_{\square})$	Espesor (nm)	Resistividad $\rho(\Omega.cm)$	Velocidad de deposición ($\text{\AA}/s$)
Z230600a	323	760	730	0,0555	2,11
Z250700c	353	570	950	0,0542	2,64
Z250700i	393	290	1840	0,0534	5,11
Z260700b	433	225	1967	0,0443	5,46
Z260700h	473	120	2100	0,0252	6,11

En la Figura 3 se pueden observar los espectros de transmitancia óptica que corresponden a las muestras Z230600a y Z260700h, a temperaturas del sustrato de 323 y 473 K respectivamente y corroboran las observaciones realizadas in situ de las láminas depositadas, éstas presentan un aspecto lechoso a temperaturas > 393 K, lo que indica la presencia de textura en la superficie, y al mismo tiempo las figuras de interferencia tienden a desaparecer en los espectros antes mencionados.

Se obtuvieron patrones de difracción de rayos X que se realizaron en un rango del ángulo 2θ entre 10° y 50° . Todos los experimentos se realizaron en las mismas condiciones de operación del difractómetro de rayos X de manera de obtener resultados comparables.

En la Figura 4 se muestra que el espectro de difracción de rayos-X presenta un pico bien definido a un

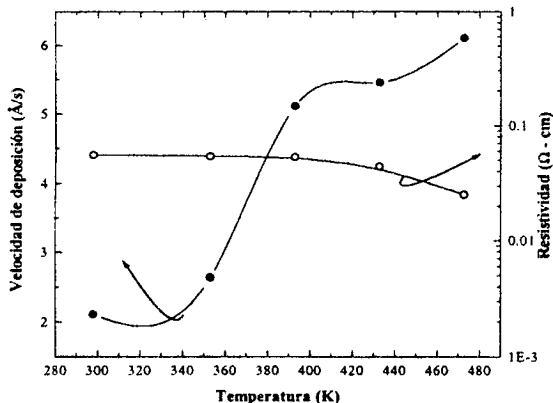


Figura 2 : Velocidad de deposición (●) y resistividad (○) vs. Temperatura. (Presión total de deposición, $P = 6,7$ Pa). (Se trazan las líneas para orientar al lector).

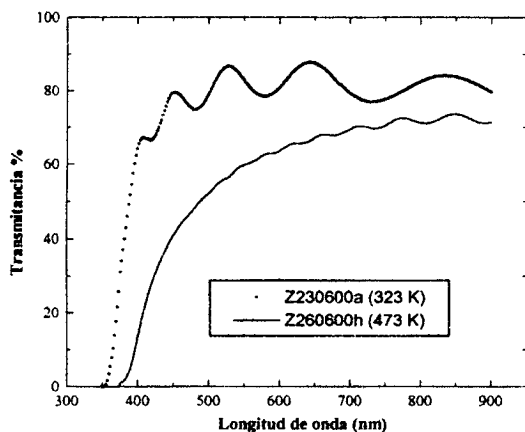


Figura 3 : Espectros de transmitancia óptica de ZnO :Al.

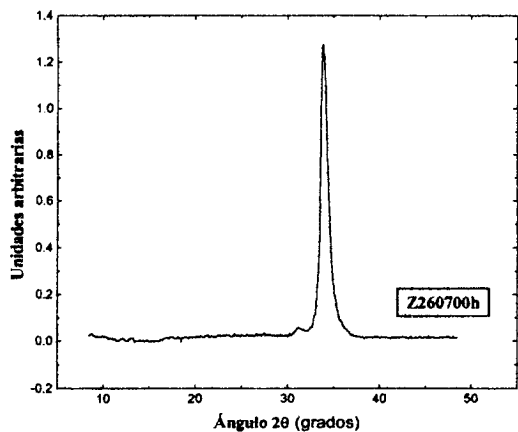


Figura 4 : Espectro de difracción de rayos-X de ZnO :Al.

valor de ángulo $2\theta = 34,073^\circ$, con una distancia interplanar $d = 2,62915 \text{ \AA}$ y que exhibe una muy buena correspondencia con una estructura zincita del tipo hexagonal (con un crecimiento preferencial del plano 002 del ZnO).

IV. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos muestran que las propiedades ópticas y de transporte de las láminas de ZnO:Al pueden modificarse ampliamente controlando las variables operacionales del reactor de erosión catódica. El comportamiento es diverso de modo que ante un determinado requerimiento de rango de valores de propiedades en una aplicación de las láminas, se deberá optimizar el conjunto a través de una figura de mérito o algo similar, cuyo valor sea una dada combinación de las propiedades de interés. En el caso de celdas solares se utiliza $\Psi = -1/\rho \ln T$, nuestros resultados aún no son satisfactorios y se debe continuar caracterizando el reactor aumentando el rango de estudio de algunas variables como la temperatura e incorporar otras como el caudal y mezcla de gases, potencia de R.F. y distancia entre electrodos.

Agradecimientos

Este trabajo fue realizado con la financiación brindada por la Universidad Nacional del Litoral a través del Proyecto CAI+D 014/96 y el CONICET a través del Proyecto PID 4808/97.

Referencias

- 1 - Gordon, R.G., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **426** 419-429, (1996).
- 2 - West, A.R., "Solid State Chemistry and its Applications", J. Wiley & Sons, (1984).
- 3 - Ocampo E., Arce R., Buitrago R. and Koropecki R., Solar Energy Materials and Solar Cells, **36** 327, (1995).
- 4 - Ellmer, K., Kudella, F., Mientus, R., Schieck, R. and Fiechter, S., Applied Surface Science, **70/71** 707-711, (1993).
- 5 - Sato, H., Minami, T., Takata, S., Mouri, T. and Ogawa, H., Thin Solid Films, **220** 327-332, (1992).
- 6 - Martínez, M.A., Herrero, J. And Gutiérrez, M.T., Solar Energy Materials and Solar Cells, **45** 75-86, (1997).
- 7 - Minami, T., Nanto, H. and Takata, S., Jpn. J. Appl. Phys., **23** L280, (1984).
Minami, T., Sato, H., Nanto, H. and Takata, S., Jpn. J. Appl. Phys., **24** L781-L784, (1985).
- 8 - Tao, G, PhD Thesis, Published by Delft University Press, Netherlands, (1994)
- 9 - George, J., "Preparation of thin films", Published by M. Dekker, Inc., (1992).
- 10 - Swanepoel, R., J. Phys., **E.16** 1214, (1983).
- 11 - Meng, L.J. and Dos Santos M.P., Thin Solid Films, **250** 26-32, (1994).